

(2)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9319

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl.*

A 01 N 53/00
25/34
47/10識別記号 508 B
8930-4H
7457-4H
8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全14頁)

(21)出願番号

特願平5-127806

(22)出願日

平成5年(1993)5月6日

(31)優先権主張番号

P 4 2 1 5 5 9 0 . 8

(32)優先日

1992年5月12日

(33)優先権主張国

ドイツ(DE)

(71)出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国51368 レーヴァークー

ゼン1番バイエルヴェルク

(72)発明者 ピルヘルム・シュテンデル

ドイツ連邦共和国デ-5600ブツベルタール
1・インデンビルケン55

(72)発明者 フベルト・ドルン

ドイツ連邦共和国デ-5600ブツベルタール
1・バールケシュトラーゼ71

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 動物の外部寄生生物駆除用成形品

(57)【要約】

【構成】 活性成分としてプロボキシュールおよびフルメトリンを含有する動物の外部寄生生物を駆除するための成形品(特に首輪およびメダリオン)。

【効果】 蟻に対する作用持続時間が増大する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性成分としてプロポキシールおよびフルメトリンを含有することを特徴とする動物の外部寄生生物を駆除するための成形品。

【請求項2】動物の外部寄生生物を駆除するための成形品に活性成分としてプロポキシールおよびフルメトリンを使用することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は活性化合物のフルメトリンおよびプロポキシールから成る動物に対する外部寄生生物を駆除するための成形品に関する。

【0002】2,2-ジメチル-3-(2'-p-クロロフェニル-2'-クロロビニル)-シクロプロパン-1-カルボン酸α-シアノ-3-フェノキシ-4-フルオロベンジル(通常名フルメトリン)およびN-メチルカルバミン酸o-(2-イソプロポキシフェニル)(プロポキシール)は公知である。

【0003】外部寄生生物を駆除するために噴霧、浸漬および注加溶液の形でフルメトリンとプロポキシールとの混合物を使用することも公知である(ドイツ特許公開明細書第2,932,920号)。これらの化合物を一定の濃度で一緒に使用する場合には、この2種の活性化合物は互いに相乗効果を示す。

【0004】活性成分としてプロポキシールを含む例えはPVCのような重合体からつくられた蚤を駆除するための動物用の首輪も公知である(米国特許第3,852,416号)。しかしこれらの首輪はダニに対しては不十分な効果しかもっていない。さらにその作用持続期間も所望の値を示さない。

【0005】活性成分としてフルメトリンを含む動物用の首輪は文献には詳細には記載されていないが、実用的な研究の結果蚤およびダニに対して不適切な作用しかしないことが示されている。また重合体中の活性化合物の濃度を増加させると皮膚に対し傷害を生じるために、このような方法でその作用を増強させることはできない。

【0006】本発明は

1. 活性成分としてプロポキシールおよびフルメトリンを含有する動物の外部寄生生物を駆除するための成形品。

2. 動物の外部寄生生物を駆除するための成形品に活性成分としてプロポキシールおよびフルメトリンを使用する方法、および

3. 動物の外部寄生生物を駆除するための成形品の製造に活性成分としてプロポキシールおよびフルメトリンを使用する方法に関する。

【0007】フルメトリンとプロポキシールとの相乗効果はドイツ特許公開明細書第2,932,920号に記載されている。しかしこの相乗作用を得るためには、使用場所においてこの2種の活性化合物が或る一定の相対濃度に達していなければならないことが必要である。

2

噴霧、浸漬等の方法で直接使用する場合には、このような濃度関係を使用者がコントロールしなければならない。

【0008】しかし活性成分を重合体の担体中に混入した場合には、可能な相乗作用を予測することは困難である。活性成分の片方だけを含む重合体からの活性成分の放出を観測しても、活性化合物の混合物がどの程度、またどのような相対的な割合で重合体から放出されるかについては何の結論も得られない。

【0009】活性成分のフルメトリンおよびプロポキシールがPVCから放出されることに關し分析的な研究を行った結果、フルメトリンはプロポキシールに比べ10倍遅く放出されることが判った。

【0010】フルメトリンはダニに対しては優れた作用を示すが、蚤に対しては実用できるような作用は示さないから、重合体の担体中におけるプロポキシールとフルメトリンとの混合物が、それから製造された動物用の首輪において蚤に対する作用を著しく長期化させ得ることは期待されなかった。蚤に対するこのような作用の持続時間の増加は本発明の成形品によって得られることが見出だされた。

【0011】本発明の成形体は特に首輪、首輪用ペンダント(メダリオン)、耳飾り、下肢または体の他の部分に取り付けるためのテープ、接着性薄片およびフィルム、および剥ぎ取り可能なフィルムである。

【0012】特に首輪およびメダリオンを挙げることができる。

【0013】本発明の成形品はプロポキシールを濃度1~20重量%、好ましくは5~20重量%、特に好ましくは10重量%で含んでいる。フルメトリンは濃度0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、特に好ましくは0.1~5重量%で存在している。

【0014】首輪の場合には、活性化合物の濃度は好ましくは1~15重量%であり、メダリオン、ペンダントおよび耳飾りの場合には好ましくは5~20重量%、フィルムおよび接着性薄片の場合には好ましくは0.1~5重量%である。

【0015】本発明の成形品はさらに芳香剤、伸展剤、および皮膚および毛に対する養生物質を含んでいる。

【0016】使用可能な散布剤および散布用油は下記の物質である。

【0017】種々の粘度のシリコーン油:脂肪酸エステル、例えばステアリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、およびベラルゴン酸ジプロピレングリコール;中程度の鎖長の分岐した脂肪酸と飽和C₁₁~C₁₈アルコールとのエステル、例えばミリスチン酸イソプロピル、およびバルミチン酸イソプロピル;C₁₁~C₁₈の鎖長の飽和脂肪族アルコールのカプリル酸/カプリン酸エステル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸デシル、およびオリエン酸オレイル;ワックス状の脂肪酸エステル、アジビ

50

ン酸ジイソプロピル、および後者に関するエステル混合物、特にトリグリセリド、例えばカブリル／カブリン酸トリグリセリド、鎖長C₁～C₁₁の植物性脂肪酸または他の特定の天然産脂肪酸とのトリグリセリド混合物；およびさらにヒドロキシル基を含み得る飽和または不飽和脂肪酸のグリセリド混合物、C₁～C₁₁-脂肪酸のモノグリセリド、その他。

【0018】さらに使用可能な物質としてはステアリン酸ジブチル、セバチン酸ジブチル、バラフィン油、バルミチン酸／ステアリン酸エチルヘキシルまたはステアリン酸イソトリデシル、およびミリスチン酸イソプロピル／バルミチン酸イソプロピル／ステアリン酸イソプロピル混合物がある。

【0019】本発明の成形品を製造することができる重合体は熱可塑性のプラスチックスおよび可撓性の熱硬化性プラスチックス、並びにエラストマーおよび熱可塑性エラストマーである。このような物質としては上記活性化合物と十分な相容性をもつポリビニル樹脂、ポリウレタン、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、およびポリエステルを挙げることができる。これらの重合体は適当な強度および可撓性をもち、成形中裂けたり脆くなったりしないものでなければならない。また通常の摩耗耐性をもつて十分な貯蔵寿命をもっていなければならぬ。さらにこれら重合体は活性化合物が成形品の表面に移動できるようなものでなければならない。

【0020】ポリビニル樹脂はポリハロゲン化ビニル、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル／酢酸ビニル、およびポリフッ化ビニル；ポリアクリレートおよびポリメタクリレートエステル、例えばポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル；およびポリビニルベンゼン、例えばポリスチレンおよびポリビニルトルエンを含んでいる。特にポリ塩化ビニルを挙げることができる。

【0021】固体のビニル樹脂を可塑化するために通常使用する可塑剤はポリビニル樹脂をベースにした本発明の首輪を製造するのに適したものである。使用的可塑剤は樹脂およびその可塑剤との相容性に依存する。適当な可塑剤は例えば磷酸のエステル、フタル酸エステル、例えばフタル酸ジメチルおよびフタル酸ジオクチル、およびアジビン酸エステル、例えばアジビン酸ジイソプロピルである。他のエステル、例えばアゼライン酸、マレイン酸、リノレイン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、オレイン酸、セバチン酸、ステアリン酸、およびトリメリチン酸のエステル、および錯体の直鎖ポリエステル、重合体の可塑剤、およびエポキシド化した大豆油である。可塑剤の量は組成物の全重量に関し約10～50重量%、好ましくは約20～45重量%である。

【0022】本発明の首輪はまた他の成分、例えば安定剤、潤滑剤、充填剤、着色材料を含むことができ、これによって組成物の基本的な性質が変わることはない。適

的な安定剤は酸化防止剤、および首輪を紫外線から保護する物質、および押出しのような作業中望ましくない劣化から保護する物質である。エポキシド化された大豆油のような或る種の安定剤は二次的な可塑剤として作用する。使用できる潤滑剤は例えばステアリン酸エステル、ステアリン酸および低分子量のポリエチレンである。これらの成分は全組成に関し最高約5重量%の濃度で使用することができる。

【0023】本発明のビニルをベースにした首輪の製造を行うためには、公知方法により種々の成分を混合し、公知の押出しままたは射出成形法により成形する。

【0024】本発明の首輪を製造するための方法の選択は、工業的には原則として、首輪の材料のレオロジー的特性および所望の首輪の形に依存する。製造法は工程の技術または形状の種類に従って調節することができる。工程の技術により調節する場合には、製造工程はその中で通過するレオロジー的状態によって分類することができる。即ち種々の首輪材料に対しては注形、圧縮成形、射出成形、および被覆が適しており、粘弹性をもった重合体に対しては射出成形、押出し、カレンダー掛け、ロール掛け、および必要に応じ縁取りが可能である。形状の種類による分類では、本発明の成形品は注形、浸漬、圧縮成形、射出成形、押し出し、カレンダー掛け、エンボッシング、曲げ加工、深延伸等により製造することができる。

【0025】これらの加工法は公知であり、これ以上詳細な説明は必要ないであろう。ポリビニル樹脂に対して例示した上記の説明は原則として他の重合体にも適用できる。

【0026】担体材料として作用するポリウレタンはそれ自身は公知方法により、ポリイソシアネートを、イソシアネートと反応する基を少なくとも2個含む高分子量化合物、および必要に応じ低分子量の連鎖伸長剤および/または一官能性の連鎖停止剤と反応させることによりつくられる。

【0027】ポリウレタンの製造に使用可能な原料成分は脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族および複素環式ポリウレタン、例えばヴェー・ジーフケン (W. Siefken) のリーピッヒス・アンナーレン・デル・ヘミー (Liebig's Annalen der Chemie) 誌562巻75～136頁の論文記載のものである。例としてはエチレンジイソシアネート、テトラメチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート、ドデカン1,12-ジイソシアネート、シクロブタン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネート、およびこれらの化合物の任意所望の混合物、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン (ドイツ特許公告明細書第202,785号および米国特許第3,401,190

40

号参照)、ヘキサヒドロトルイレン2, 4-および2, 6-ジイソシアネート、およびこれらの化合物の任意所望の混合物; ヘキサヒドロフェニレン1, 3-および/または1, 4-ジイソシアネート、バーヒドロジフェニルメタン2, 4'-および/または4, 4'-ジイソシアネート、フェニレン1, 3-および1, 4-ジイソシアネート、トルイレン2, 4-および2, 6-ジイソシアネート、およびこれらの化合物の任意所望の混合物; ジフェニルメタン2, 4'-および/または4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン4, 4', 4'-トリイソシアネートおよびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、例えばアニリンとフォルムアルデヒドを縮合させ次いでフォスゲン化して得られる例えば英國特許第874, 430号および同第848, 671号記載のもの; 米国特許第3, 454, 606号記載のm-およびp-イソシアナートフェニルースルフォニルイソシアネート; ドイツ特許公告明細書第1, 157, 601号および米国特許第3, 277, 138号記載のバークロロ化したアリールポリイソシアネート; 例えばドイツ特許第1, 092, 007号および米国特許第3, 492, 330号記載のカーボジイミド基を含むポリイソシアネート; 例えば米国特許第3, 492, 330号記載のジイソシアネート; 例えば英國特許第994, 890号、ドイツ特許第761, 626号およびドイツ特許公開明細書第7, 102, 524号記載のアロファネート基を含むポリイソシアネート; 例えば米国特許第3, 001, 973号、ドイツ特許第1, 002, 789号、同第1, 222, 067号、および同第1, 027, 394号、およびドイツ特許公開明細書第1, 929, 034号および同第2, 004, 048号記載のイソシアヌレート基を含むポリイソシアネート; 例えばドイツ特許第752, 261号または米国特許第3, 394, 164号記載のウレタン基を含むポリイソシアネート; ドイツ特許第1, 230, 778号記載のアリル化した尿素基を含むポリイソシアネート; 例えばドイツ特許第1, 101, 394号、米国特許第3, 124, 605号および同第3, 201, 372号、および英國特許889, 050号記載のビューレット基を含むポリイソシアネート; 例えば米国特許第3, 654, 106号記載のテロメリゼーション反応によりつくられたポリイソシアネート; 例えば英國特許965, 474号および同第1, 072, 956号、米国特許第3, 567, 763号およびドイツ特許第1, 231, 688号記載のエステル基を含むポリイソシアネート; ドイツ特許第1, 072, 385号記載の上記イソシアネートの反応生成物; および米国特許第3, 455, 883号記載の重合脂肪酸基を含むポリイソシアネートである。

【0028】工業的にイソシアネートを製造する際に得られる、イソシアネート基を含み必要に応じ1種または

それ以上の上記ポリイソシアネートに溶解する蒸溜残渣も使用することができる。さらに上記ポリイソシアネートの任意所望の混合物も使用することができる。

【0029】好適なポリイソシアネートは一般にトルイレンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0030】ポリウレタンの製造原料成分はイソシアネートと反応し得る少なくとも2個の水素原子を含んだ分子量が約400~10,000の化合物である。これらの化合物は、アミノ基、チオール基、またはカルボキシル基を含む化合物の他に、好ましくはポリヒドロキシ化合物、特に2~8個のヒドロキシル基を含み、また分子量が800~10,000、好ましくは1,000~6,000の化合物、例えば少なくとも2個、一般的には2~8個、好ましくは2~4個のヒドロキシル基を含むポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、およびポリエステルアミドで、例えば均一なまたは海綿状ポリウレタンの製造に用いられるそれ自身は公知の化合物である。

【0031】使用可能なヒドロキシル基を含むポリエステルは例えば多塩基性カルボン酸、好ましくは二塩基性カルボン酸、および随时三塩基性カルボン酸の反応生成物である。遊離のポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または低級アルコールとの対応するポリカルボン酸エ斯特ル、またはこれらの混合物をポリエステルの製造に用いることができる。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式のポリカルボン酸であることができ、また必要に応じハロゲン原子のような置換基をもっていることもでき、また不飽和であることもできる。

【0032】これらのポリカルボン酸の例としては次のものを挙げることができる。コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリチ酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、二量体および三量体の脂肪酸、例えばオレイン酸、および必要に応じこれらの酸と单量体の脂肪酸との混合物、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス-グリコールエ斯特ル。

【0033】使用可能なポリヒドロキシアルコールは例えばエチレングリコール、プロピレン1, 2-および1, 3-グリコール、ブチレン1, 4-および2, 3-グリコール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタン-1, 8-ジオール、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール(1, 4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン)、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール、ブタン-1, 2, 4-トリ

オール、トリメチロールエタン、ベンタエリスリトル、キニトール、マニトールおよびソルビトール、メチルグルコシトール、さらにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、ジブチレングリコール、およびボリブチレングリコールである。ポリエステルは或る割合で末端のカルボキシル基を含んでいることができる。ラクトン、例えば ϵ -カブロラクトン、またはヒドロキカルボン酸、例えば ω -ヒドロキシカプロン酸からつくられたポリエステルも使用することができる。

【0034】使用可能なポリヒドロキシアルコールはまた少なくとも2個、一般に2~8個、好ましくは2~3個のヒドロキシル基を含むポリエーテルであることができる。これらのポリエーテルはそれ自身公知であり、例えばエポキシド、例えばエチレンオキシド、ブロビレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ステレンオキシド、またはエピクロロヒドリンを例えばBF₃の存在下においてそれ自身と重合させるか、或いはこれらのエポキシドを必要に応じ混合物として或いは順次反応性の水素をもった原料成分、例えば水、アルコール、アンモニアまたはアミン、例えばエチレングリコール、ブロビレン1, 3-または1, 2-グリコール、トリメチロールブロバン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルブロバン、アニリン、エタノールアミンまたはエチレンジアミンに加えることにより製造される。例えばドイツ特許明細書第1, 176, 358号および同第1, 064, 938号記載のスクロースポリエーテルも使用することができる。主として(ポリエステル中に存在するすべてのOH基に関し最高約90重量%)I級のOH基を含むポリエーテルが好適なことが多い。ビニル重合体で変性されたポリエーテル、例えばポリエーテルの存在下においてステレンとアクリロニトリルとを重合させて得られるポリエーテル(米国特許第3, 383, 351号、同第3, 304, 273号、同第3, 523, 093号、および同第3, 110, 695号、並びにドイツ特許明細書第1, 152, 536号)、およびOH基を含むポリブタジエンも適している。

【0035】ポリチオエーテルの中では特にチオジグリコールのそれ自身との、および/または他のグリコール、ジカルボン酸、フォルムアルデヒド、アミノカルボン酸、またはアミノアルコールとの縮合生成物を挙げることができる。これらの生成物は相手の成分の如何によりポリチオ混合エーテル、ポリチオエーテルエステルまたはポリチオエーテルエステラミドである。

【0036】使用可能なポリアセタールは例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4, 4'-ジオキシエトキシジフェニルジメチルメタン、ヘキサンジオールのようなグリコールおよびフォルムアルデヒドからつくることができる化合物である。本発明に適した

ポリアセタールはまた環式アセタールを重合させてつくることができる。

【0037】ヒドロキシル基を含む使用可能なポリカーボネートは例えばジオール、例えばブロバン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオールおよび/またはヘキサン-1, 6-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールを、ジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネートまたはフォスゲンと反応させてつくられるそれ自身は公知の型のものである。

【0038】ポリエステルアミドおよびポリアミドは例えば飽和および不飽和の多塩基性カルボン酸またはその無水物、および飽和および不飽和のポリヒドロキシアミノアルコール、ジアミン、ポリアミンおよびこれらの混合物から得られる主として直鎖の縮合物を含んでいる。

【0039】既にウレタン基または尿素基を含み、随時天然産のポリオール、例えばヒマシ油、炭水化物または穀粉で変性されたポリヒドロキシ化合物も使用することができる。アルキレンオキシドがフェノール/フォルム

20 アルデヒド樹脂または尿素/フォルムアルデヒド樹脂に付加した付加生成物も本発明に使用することができる。

【0040】これらの化合物の代表的なものは、ニューヨーク、ロンドンのインターバイエンス・パブリッシャーズ(Interscience Publishers)発行、サウンダーズ・フリッシュ(Saunder s-Frisch)著、ハイ・ポリマー(High Polymers)第16巻、「ポリウレタンズ、ケミストリー・アンド・テクノロジー(Polyurethans, Chemistry and Technology)」第1巻32~42頁(1962年)および第2巻5~6頁および198~199頁(1964年)、並びにドイツ、ミュンヘン、カルル・ハンゼル・フェルラーク(Carl-Hanser-Verlag)1966年発行、フィーヴェク・ヘヒトレン(Vieweg-Hoechtl en)著、「クンシュトフ・ハントブック(Kunststoff-Handbuch)」の例えば45~71頁に記載されている。

【0041】イソシアネートと反応する水素原子を少なくとも2個有し分子量が400~10, 000の上記化合物の混合物、例えばこのようなポリエーテルの混合物も勿論使用することができる。

【0042】イソシアネートと反応する水素原子を少なくとも2個有し分子量が32~400の化合物は、必要に応じ使用可能な原料成分となる。この場合も、これらの化合物はヒドロキシル基、および/またはアミノ基、および/またはチオール基、および/またはカルボキシル基を含む化合物、好ましくは連鎖伸長剤または交叉結合剤として作用する化合物であると理解されたい。これらの化合物は一般にイソシアネートと反応する水素原子を2~8個、好ましくは2または3個含んでいる。

【0043】このような化合物の例としては次のものを挙げることができる。エチレングリコール、プロピレン1, 2-および1, 3-グリコール、ブチレン1, 4-および2, 3-グリコール、ベンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタン-1, 8-ジオール、ネオベンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチルシクロヘキサン)、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、クリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール、トリメチロールエタン、ベンタエリスルトール、キニトール、マニトールおよびソルビトール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量が最高400までのポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、分子量が最高400までのポリブロピレングリコール、ジブチレングリコール、分子量が最高400までのポリブチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチルヒドロキノン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-アミノプロパノール、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1-メルカブト-3-アミノプロパン、4-ヒドロキシまたは-アミノ-フタル酸、コハク酸、アジピン酸、ヒドラジン、N, N'-ジメチルヒドラジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トルイレンジアミン、メチレン-ビス-クロロアニリン、メチレン-ビス-アントラニル酸エステル、ジアミノ安息香酸エステル、およびクロロフェニレンジアミン異性体。

【0044】この場合も、イソシアネットと反応する水素を少なくとも2個含み分子量が32~400の種々の化合物の混合物を使用することができる。

【0045】しかし高分子量の付加重合体または縮重合体が細かく分散した形または溶解した形で含まれるポリヒドロキシ化合物を使用することができる。このような変性されたポリヒドロキシ化合物は、付加重合反応(例えばポリイソシアネットおよびアミノ官能基を含む化合物の間の反応)または縮重合反応(例えばフォルムアルデヒドとフェノールおよび/またはアミンとの間の反応)を直接ヒドロキシル基を含む上記化合物中で行う場合に得られる。このような方法は例えばドイツ特許公告明細書第168, 075号および同第1, 260, 142号、およびドイツ特許公開明細書第2, 324, 134号、同第2, 423, 984号、同第2, 512, 385号、同第2, 513, 815号、同第2, 550, 797号、同第2, 550, 833号、および同第2, 550, 862号に記載されている。しかし米国特許第3, 869, 413号またはドイツ特許公開明細書第2, 550, 860号に従い、仕上げられた重合体水性分散物をポリヒドロキシ化合物と混合し、次いでこの混合物から水を除去することもできる。

【0046】ポリウレタンの製造に使用される高分子量

のポリオール化合物を選ぶ場合、仕上げられたポリウレタンが水の中で膨潤してはいけないことを考慮しなければならない。過剰のポリヒドロキシ化合物をエチレンオキシド単位と共に用いること(ポリエチレングリコールポリエーテルまたはポリエステルをジオール成分としてのジェチレングリコールまたはトリエチレングリコールと共に用いる)は避けるべきである。

【0047】本発明の成形品は外部寄生生物および動物の害虫、例えば節足動物、好ましくは家畜および飼育動物の飼育舎、並びに動物園および実験室の動物および愛玩動物に寄生する害虫およびダニを駆除するのに適しており、温血動物に対する毒性は少ない。本発明の成形品は害虫のすべてのまたは個々の発育段階において活性をもち、また害虫の耐性をもった種および通常の感受性をもった種に対して活性をもっている。

【0048】害虫の種類としては次のものが含まれる。

【0049】シラミ目からは例えばヘマトビヌス(*Hematopinus*)種、リノグナトウス(*Linognathus*)種、ソレノボテス(*solenopotes*)種、ペディカルス(*Pediculus*)種、およびブティルス(*Pthirus*)種、ハジラミ目からは例えばトリメノポン(*Trimenopon*)種、メノポン(*Menopon*)種、エオメナカントウス(*Eomenacanthus*)種、メナカントウス(*Menacanthus*)種、トリコデクテス(*Trichodectes*)種、フェリコラ(*Felicola*)種、ダマリネア(*damalinea*)種、およびボヴィコラ(*Bovicola*)種、ハエ目からは例えばクリソップス(*Chrysops*)種、タベヌス(*Tabenus*)種、ムスカ(*Musca*)種、ヒドロニア(*Hydrotaea*)種、ムスキナ(*Muscina*)種、ハエマトボスカ(*Haematobosca*)種、ハエマトビア(*Haematobia*)種、ストモクシス(*Stomoxys*)種、ファンニア(*Fannia*)種、グロッシナ(*Glossina*)種、ルキリア(*Lucilia*)種、カリフォラ(*Calliphora*)種、アウクメロミア(*auchmomyia*)種、コルディロビア(*Cordylobia*)種、コクリロミア(*Cochliomyia*)種、クリソミア(*Chrysomyia*)種、サルコファガ(*Sarcophaga*)種、ウォールファルティア(*Wohlfartia*)種、ガステロフィルス(*Gasterophilus*)種、オエステロミア(*Oestromyia*)種、オエデマゲナ(*Oedemagena*)種、ヒポデルマ(*Hypoderma*)種、オエストルス(*Oestrus*)種、リノエストルス(*Rhinoestrus*)種、メロファグス(*Melophagus*)種、およびヒッポボスカ(*Hippobosca*)種、ノミ目からは例えばケテノセ

ファリデス(*Ctenocephalides*)種、エ

キドノファガ (*Echidonophaga*) 種、およびセラトフィルス (*Ceratophyllus*) 種、マダニ亜目からは例えばヒアロンマ (*Hyalommata*) 種、リビセファルス (*Rhipicephalus*) 種、ボーフィル (*Boophilus*) 種、アンブリオンマ (*Amblyomma*) 種、ハエモフィサリス (*Haemophysalis*) 種、デルマセントル (*Dermacentor*) 種、イクソデス (*Ixodes*) 種、アルガス (*Argas*) 種、オルニトドルス (*Ornithodoros*) 種、およびオトビヌス (*Otobinus*) 種、トゲダニ亜目からは例えばデルマニススス (*Dermanyssus*) 種、オルニトニススス (*Ornithonyssus*) 種、およびブネウモニススス (*Pneumonyssus*) 種、ケダニ亜目からは例えばケイレティエラ (*Cheyletiella*) 種、ブソレルガテス (*Psorergates*) 種、ミオビア (*Myobia*) 種、デモデクス (*Demodex*) 種、およびネオトロンビクラ (*Neotrombicula*) 種、コナダニ亜目からは例えばアカルス (*Acarus*) 種、ミオコプテス (*Myocoptes*)²⁰

1. ブロボクシュール
2. フルメトリン
3. パルミチン酸イソプロピル
4. クエン酸トリエチル
5. PVC均質重合体

汎用樹脂

1. ブロボクシュール	15%
2. フルメトリン	3%
3. パルミチン酸イソプロピル	8. 0%
4. クエン酸トリエチル	17. 0%
5. PVC均質重合体	62. 0%

	100. 0%

製造法

(a) 加熱しながら1、2、3および4を溶解する。

【0055】(b) 先ず混合容器にPVCを入れ、高速度で溶液(a)と混合する。

【0056】(c) 混合物(b)を射出成形して16cm²の大きさのメダリオンをつくる。

【0057】(ここでメダリオンとは例えば革でつくら※

1. ブロボクシュール
2. フルメトリン
3. パルミチン酸ジオクチル
4. アジピン酸ジブチル
5. エポキシド化した大豆油
6. 着色顔料
7. PVC均質重合体

汎用樹脂

1. ブロボクシュール	10. 0%
2. フルメトリン	2. 3%
3. パルミチン酸ジオクチル	10. 0%
4. アジピン酸ジブチル	12. 0%
5. エポキシド化した大豆油	2. 7%
6. 着色顔料	0. 2%
7. PVC均質重合体	62. 8%

	100. 0%

製造法

(a) 1~5と一緒に秤量し、加熱しながら溶解する。

【0060】(b) 6および7を混合する。

【0061】(c) 混合機内で(a)を攪拌しながら(b)の中に混入し、流動し得る粉末が生じるまで攪拌を続ける。

【0062】(d) 押し出し機で粉末(c)を押し出し

12
*coptes) 種、ブソロブテス (*Psoroptes*) 種、コリオブテス (*Chorioptes*) 種、オトデクトス (*Otodectes*) 種、サルコブテス (*Sarcoptes*) 種、ノトエドレス (*Notoedres*) 種、クネミドコブテス (*Knemidocoptes*) 種、ネオクネミドコブテス (*Neoknemidocoptes*) 種、リトディテス (*Lytodites*) 種、およびラミノシオブテス (*Laminoctes*) 種。

【0050】特に蚤およびダニを挙げることができる。
【0051】家畜および飼育動物としては哺乳動物、例えば牛、羊、山羊、馬、豚、犬および猫が含まれる。
【0052】本発明の成形品は好ましくは犬および猫のような愛玩動物の首輪およびペンダント(メダリオン)の形で用いられる。

【0053】組成物の例:

(A) 犬用の害虫駆除用メダリオンの製造

組成

【0054】

【表1】

※れた犬の首輪と同等な通常の首輪(殺虫剤を含まないもの)に取り付けるペンダントを意味するものと考えられたい)。

【0058】(B) メダリオンの製造

組成

【0059】

【表2】

1. ブロボクシュール	10. 0%
2. フルメトリン	2. 3%
3. パルミチン酸ジオクチル	10. 0%
4. アジピン酸ジブチル	12. 0%
5. エポキシド化した大豆油	2. 7%
6. 着色顔料	0. 2%
7. PVC均質重合体	62. 8%

	100. 0%

てテープにし、これから16cm²の大きさのシートを打ち抜いてメダリオンにする。

【0063】(C) 犬の首輪の製造

組成

【0064】

【表3】

13

1. フルメトリン
2. プロボクシュール
3. トリアセチン
4. エポキシド化した大豆油
5. ステアリン酸
6. PVC均質重合体

2. 5%
10. 0%
9. 5%
20. 0%
0. 5%
57. 5%

100. 0%

製造法

(a) 1および2を加熱しながら3および4に溶解する。

【0065】(b) 6および7を混合する。

【0066】(c) 混合機中で(a)を攪拌しながら(b)の中に混入し、流動し得る粉末が生じるまで攪拌を続ける。

【0067】(d) 押出し機で粉末(c)を押し出してテープにし、これを長さ50cmのテープに切断する。*

- フルメトリン
プロボクシュール
トリヒドロキシポリエーテル(M6 4800)
ブタン-1, 4-ジオール
着色顔料
ゼオライト・ペースト(ヒマシ油中1:1)
ミリスチン酸イソブチル
ジラウリン酸ジブチル錫

成分II

トリプロピレングリコールで変性した4, 4'-ジイソシアナートジフェニルメタン(イソシアネート含量23%)

触媒(ジラウリン酸ジブチル錫)を除いた成分Iの物質を加熱し得る容器中で一緒に混合し、この混合物を箱状の型に注ぐ。この混合物は混合後30秒で反応を始め、※

1. プロボクシュール
2. フルメトリン
3. トリアセチン
4. 変性ポリアミド

エンカラ

2. 5%
10. 0%
48. 0%
5. 0%
0. 5%
0. 5%
8. 0%
0. 02%

* 約60秒後に硬化した。冷却後生じたシートを切断してテープにすることができる。

【0070】(E) 犬の害虫駆除用メダリオンの例組成

【0071】
【表5】

10. 0%
2. 5%
5. 0%
82. 5%

100. 0%

製造法

(a) 1, 2および3を加熱して液化させる。

【0072】(b) 混合機を作動させて溶液(a)を加え、均一な粒子が生じるまで攪拌を続ける。

【0073】(c) (b)の粒状物を射出成形してメダリオンの形にする。これはまた押し出し法でつくったシートを打ち抜いて得ることもできる。

【0074】

【実施例】

実施例 A 1

猫の蚤 [クテノセファリデス・フェリス(Cyenocephalides felis)] / 首輪生体試験

被検体: 生後1~4日のクテノセファリデス・フェリスの雄および雌の成虫。

【0075】試験動物: できるだけ毛が短い犬(例えばビーグル犬)

試験方法: 直径9cm、高さ1.5cmのプラスチックのベトリ皿にそれぞれ30~50匹の蚤(生後1~4日のクテノセファリデス・フェリスの雄および雌の成虫)を入れ、蓋を閉めた後3~5日して犬用の籠の中に入れて蓋を開き、直ちに蚤が籠の中の孔開きシートの上にいる犬の上で繁殖し得るようにする。

【0076】試験用の犬の上で蚤が繁殖していることが明白になった時、犬に試験用の首輪を取り付ける。一定

14

時間毎に生きた蚤が繁殖している首輪をした犬を検査する。試験開始後一定時間おきにクテノセファリデス・フェリスをさらに与え、それに対応した操作を繰り返す。

【0077】試験基準：首輪の効果に対する判定基準は未処理の対照の動物に比較して、犬の上で生きている成虫の蚤の数がどれだけ減少しているかということである。

【0078】結果：種々の組成の首輪で得られた結果を下記表1、2および3に掲げる。

【0079】実施例 A2

イヌダニ [リビセファルス・サングイネウス (*Rhipicephalus sanguineus*)]／首輪生体試験

被検体：生後4～8週間のリビセファルス・サングイネウスの雄および雌の絶食させた成虫。

【0080】試験動物：できるだ毛が短い犬（例えばビーグル犬）

試験方法：

1. 繁殖方法：犬を籠に入れ、その底を完全に、壁は下方の2/3までをプラスチックスの柵でびったりと籠を覆うようにライニングする。柵の底は麦藁を敷き詰める。繁殖開始10～15分前に2%の強さのロンブン (*Rompun*)^(*)で犬に麻酔をかける（1～1.5

mg/kg i.m.）。ダニをガラス管に入れてセロファンの栓で密閉し、栓の周りにはガーゼを巻き付ける。犬が動かなくなったら、ダニを入れた管の栓を取るが、ガーゼは管の口に残したままにしておく。次いでピンセットを使ってガーゼを管の中に突っ込み、できるだけ全部のダニがガーゼの中に捕獲されるようにガーゼを管の中で搔き回す。ダニをガーゼと一緒に柵の底の麦藁の中に入れ、ダニが麻酔をかけられた犬について繁殖できるようにする。

10 【0081】3日後血を吸ってダニについて犬を検査する（検査部分：耳、眼の区域、大腿部の内側、腋の下）。

【0082】試験用の犬についてダニが繁殖していることが証明されたら、試験用の首輪を犬に取り付ける。7～10日間毎日試験動物を検査し、首輪をはめた犬および対照の犬について生きたダニの数を数える。

【0083】一定時間を置いて首輪をはめた犬に再びダニを繁殖させ、上記の方法を繰り返す。

20 【0084】結果：種々の組成の首輪で得られた結果を下記表1、2および3に掲げる。

【0085】

【表6】

表 1
プロドキシユールの対照テープに関する結果
リビセファルス・サンディネウス・クテノセファリデス・フェリス、雌および雄の成虫／犬
犬の首輪（ノルボナ・シュール10%、市販品）：次に寄生させた後種々の時間後における寄生生物の数。

首輪	犬番号	寄生虫	犬1匹当たりのダニ（T）及び虫（F）の数			首輪をはじめた後か経過		
			週間	+1	+6	+12	+18	+24
犬首輪 (プロドキシユール) (10%市販品)	7	T	0	0	0	16	18	-
	8	F	0	0	0	++	++	++
	9	F	0	0	0	7	14	-
	10	F	0	0	0	0	++	-
未処理の対照	11	T	16	22	11	11	21	17
	12	F	++	++	+	++	++	8
	13	F	12	27	13	24	15	11
繁殖期間（週間）：			±0	+5	+11	+17	+23	+29
第1	第2	第3	第4	第5	第6			

首輪をはじめた後ダニ（リビセファルス・サンディネウス）および虫（クテノセファリデス・フェリス）を寄生させた時期

首輪をはじめる

記号の説明：

0—量はない。
+—対匹の量（1～5）
++—多匹の量（5～20）
+++—無数の量（>20）

表 2

フルメトリンの対照テニスアリに因する結果
アリヒセファルス・サングイオリデス・フェリス、壁および床の成虫ノガ
犬の首輪（フルメトリン2.25%）：犬に着させた後種々の時間後における外部寄生生物の数。

首輪	犬番号	寄生虫	犬1匹当たりのダニ(T)及び虫(F)の数			首輪をはめた後の過間
			週間	+1	+6	
犬首輪 フルメトリン 2.5%	13	T	0	0	0	+18
	13	F	0	+	++	+24
	14	T	0	0	1	+30
	14	F	0	+	++	
	15	T	0	+	++	
	15	F	0	0	0	
未処理の対照	16	T	0	++	++	
	16	F	0	0	0	
	10	T	13	5	9	
	10	F	++	++	++	
	11	T	5	9	6	
	11	F	++	++	++	
累積期間(過間)：			10	+5	+11	+17
第1 第2 第3 第4 第5 第6						+29

首輪をはめた後ダニ（リビセファルス・サングイオリス）および
虫（クチノセファリデス・フェリス）を滋生させた時期

首輪をはめる

記号の説明：
0 = 虫はない。
+ = 数匹の虫 (1 ~ 5)
++ = 多数の虫 (5 ~ 20)
+++ = 無数の虫 (> 20)

表 3
 本発明のテープに関する結果
 リビセファルス・サンゲイネウス、クテノセファリデス・フェリス、雌および雄の成犬／犬
 犬の首輪（プロボキシュール9.4%、フルメトリン2.25%）：犬に寄生させた後種々の
 時間後における外部寄生生物の数。

首輪	犬番号	寄生虫	週間	犬1匹当たりのダニ（T）及び蚤（F）の数			首輪をはめた後の週間			
				-1	+7	+12	+17	+22	+26	+30
実験7816R	1	T P	-1	18	0	0	0	0	0	1
	2	T P	+7	++	0	0	0	0	0	0
	3	T P	+12	19	0	0	0	0	0	0
プロボキシュール 9.4%	4	T P	+17	++	0	0	0	0	0	0
フルメトリン 2.25%	5	T P	+22	14	0	0	0	0	0	0
	6	T P	+26	++	0	0	0	0	0	0
			+30	++	0	0	0	0	0	+

本発明のテープに関する結果
リビセファルス・サンダインハウス、クアノセノファリデス・フェリス、雌および雄の成虫／犬
の大の首輪（プロボキシユール9.4%、フルメトリン2.25%）：犬に寄生させた後種々の
時間後における外部寄生生物の数。

首輪	犬番号	寄生虫	週間	犬1匹当たりのダニ（T）及び虫（F）の数			首輪をはめた後の週間		
				-1	+7	+12	+17	+22	+26
未処理の对照	19	T		11	4	5	11	2	4
		F		++	+++	++	++	+++	++
	20	T		13	9	9	13	3	9
		F		+	++	++	++	++	++
	21	T		18	4	11	14	2	5
		F		++	+++	++	++	++	++
22	2	T		2	4	4	3	4	2
		F		++	+++	++	++	++	++
	P			++	+++	++	0	++	++
繁殖期間（週間）：				-2	+6	+11	+16	+21	+25
首輪をはめる前の繁殖期間									+29
首輪をはめた後の繁殖期間				第1	第2	第3	第4	第5	第6

首輪をはめた後ダニ（リビセファルス・サンダインハウス）および虫（クテノセファリデス・フェリス）を寄生させた時期

首輪をはめる

記号の説明：

0 = 虫はない。
+ = 数匹の虫（1～5）
++ = 多数の虫（5～20）
+++ = 無数の虫（>20）

[0089] 本発明の主な特徴及び態様は次の通りである。

1. 活性成分としてプロボキシユールおよびフルメトリンを含有する動物の外部寄生生物を駆除するための成形品。

[0090] 2. 動物の外部寄生生物を駆除するための

成形品に活性成分としてプロボキシユールおよびフルメトリンを使用する方法。

[0091] 3. 動物の外部寄生生物を駆除するための成形品の製造に活性成分としてプロボキシユールおよびフルメトリンを使用する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘルベルト・フェーゲ
ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルク
ゼン3・マルティンーブバーシュトラ
セ41